

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**



In re application of

Docket No: Q79365

Kenichi MORIWAKI, et al.

Appln. No.: 10/753,366

Group Art Unit: Not yet assigned

Confirmation No.: Not yet assigned

Examiner: Not yet assigned

Filed: January 09, 2004

For: MAGNETIC RECORDING MEDIUM

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland  
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-004589

Date: April 13, 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 1月10日

出願番号  
Application Number: 特願2003-004589  
[ST. 10/C]: [JP2003-004589]

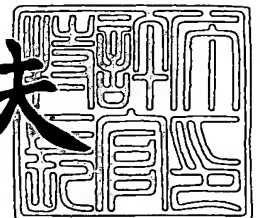
出願人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社



2004年 2月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3012802

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-43239

【提出日】 平成15年 1月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/851

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 森脇 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 臼杵 一幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 西川 正一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体の少なくとも一方の面に、非金属元素単体またはそれらの化合物及びチタンと非金属元素との化合物から選択されるものからなる第1下地層と、クロム、チタン、イリジウム、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム及びオスミウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する第2下地層と、少なくともコバルト、白金、及びクロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された磁性層とを、この順に有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 可とう性高分子からなる非磁性支持体の少なくとも一方の面に、非金属元素単体またはそれらの化合物及びチタンと非金属元素との化合物から選択されるものからなる第1下地層と、クロム、チタン、イリジウム、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、コバルト、タンゲステン、バナジウム、鉄およびモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する第2下地層と、少なくともコバルト、白金、及びクロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された磁性層とを、この順に有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気記録媒体に関する。より詳しくは、高感度の磁気抵抗型ヘッドを用いて再生できるデジタル情報の記録に使用する高密度記録用磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インターネットの普及により、パーソナル・コンピュータを用いて大容量の動画情報や音声情報の処理を行う等、コンピュータの利用形態が変化してきている。これに伴い、ハードディスク等の磁気記録媒体に要求される記憶容量も

増大している。

ハードディスク装置においては、磁気ディスクの回転に伴い、磁気ヘッドが磁気ディスクの表面からわずかに浮上し、非接触で磁気記録を行っている。このため、磁気ヘッドと磁気ディスクとの接触によって磁気ディスクが破損するのを防止している。高密度化に伴って磁気ヘッドの浮上高さは次第に低減されており、鏡面研磨された超平滑なガラス基板上に磁気記録層（磁性層）等を形成した磁気ディスクを用いることにより、現在では10 nm～20 nmの浮上高さが実現されている。媒体においては、一般的にCoPtCr系磁性層／Cr下地層の層構造が用いられており、該磁性層及び下地層の形成時に200℃～500℃の高温にすることで、Cr下地層によりCoPtCr系磁性層の磁化容易方向が膜面内となるよう制御している。さらに、CoPtCr系磁性層中のCrの偏析を促し、磁性層中の磁区を分離している。この様なヘッドの低浮上量化、ヘッド構造の改良、ディスク記録膜の改良等の技術革新によってハードディスクドライブの面記録密度と記録容量はここ数年で飛躍的に増大してきた。

### 【0003】

取り扱うことができるデジタルデータ量が増大することによって、動画データの様な大容量のデータを可換型媒体に記録して、移動させるというニーズが生まれてきた。しかしながら、ハードディスクは基板が硬質であって、しかも上述のようにヘッドとディスクの間隔が極わずかであるため、フレキシブルディスクや書き換え型光ディスクの様に可換媒体としての使用を試みると、動作中の衝撃や塵埃の巻き込みによって故障を発生する懸念が高く、使用できない。

さらに、媒体製造において高温スパッタ成膜法を用いた場合、生産性が悪いばかりでなく、大量生産時のコスト上昇につながり、安価に生産できない。

一方、フレキシブルディスクは基板がフレキシブルな高分子フィルムであり、接触記録可能な媒体であるため可換性に優れており、安価に生産できるが、現在市販されているフレキシブルディスクは記録膜が磁性体を高分子バインダーや研磨剤とともに高分子フィルム上に塗布した構造であるため、スパッタ法で磁性膜を形成しているハードディスクと比較すると、磁性層の高密度記録特性が悪く、ハードディスクの1／10以下の記録密度しか達成できていない。

そこで記録膜（磁性層）をハードディスクと同様のスパッタ法で形成する強磁性金属薄膜型のフレキシブルディスクも提案されているが、ハードディスクと同様の磁性層を高分子フィルム上に形成しようとする、高分子フィルムの熱ダメージが大きく、実用化が困難である。また、ヘッドとメディアの接触は避けられないため、硬質な保護層が必要不可欠となっている。このため高分子フィルムとして耐熱性の高いポリイミドや芳香族ポリアミドフィルムを使用する提案もなされているが、これらの耐熱性フィルムが非常に高価であり、実用化が困難となっている。また高分子フィルムに熱ダメージを生じないように、高分子フィルムを冷却した状態で磁性膜を形成しようとする、磁性層の磁気特性が不十分となり、記録密度の向上が困難となっている。

#### 【0004】

それに対し、強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる強磁性金属薄膜を用いた場合、室温で成膜した場合においても、200℃～500℃の高温条件下で成膜したCoPtCr系磁性層とはほぼ同等の磁気特性を得られることがわかってきた。このような強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる強磁性金属薄膜はハードディスクで提案されているいわゆるグラニューラ構造のものが使用できる（例えば特許文献1及び2参照。）。

しかし、そのようなグラニューラ構造の磁性層を室温で成膜する際においても、スパッタ法による熱がかかるため、高分子フィルム支持体に含まれるガス成分が放出され、図2に示す様に下地層、磁性層等の結晶成長性が著しく低下する。そのため、結晶配向性の制御が困難となっており、いまだ十分な特性が得られていないのが現状である。

一方、DVD-R/RWに代表される追記型および書き換え型光ディスクは、磁気ディスクのようにヘッドとディスクが近接していないため、可換性に優れており、広く普及している。しかしながら光ディスクは、光ピックアップの厚みとコストの問題から、高容量化に有利な磁気ディスクのように両面を記録面としたディスク構造を用いることが困難であるといった問題がある。さらに、磁気ディスクと比較すると面記録密度が低く、データ転送速度も低いため、書き換え型の大容量記録媒体としての使用を考えると、未だ十分な性能とはいえない。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開平5-73880号公報

## 【特許文献2】

特開平7-311929号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、上記問題を解決することであり、性能、信頼性、コストを満足する大容量の書き換え可能な可換型磁気記録媒体であり、高分子フィルム支持体からの放出ガスの影響による下地層及び磁性層の結晶配向成長性の低下がない、良好な磁気特性を達成することができる磁気記録媒体を提供することである。

## 【0007】

## 【発明が解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、以下の構成を採用することにより、上記目的が達成され、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 非磁性支持体の少なくとも一方の面に、非金属元素単体またはそれらの化合物及びチタンと非金属元素との化合物から選択されるものからなる第1下地層と、クロム、チタン、イリジウム、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム及びオスミウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する第2下地層と、少なくともコバルト、白金、及びクロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された磁性層とを、この順に有することを特徴とする磁気記録媒体。

## 【0008】

以下に、本発明の好ましい態様を挙げる。

(2) 可とう性高分子からなる非磁性支持体の少なくとも一方の面に、非金属元素単体またはそれらの化合物及びチタンと非金属元素との化合物から選択されるものからなる第1下地層と、クロム、チタン、イリジウム、白金、パラジウム、



ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、コバルト、タングステン、バナジウム、鉄およびモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する第2下地層と、少なくともコバルト、白金、及びクロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された磁性層とを、この順に有することを特徴とする磁気記録媒体。

(3) 前記第1下地層の非金属元素がC、Si、B、Te、As、Se、I、N、Oから選ばれる1種であることを特徴とする前記(1)または(2)記載の磁気記録媒体。

(4) 前記第1下地層と第2下地層との界面での第2下地層結晶成長不良層が、5nm以下であることを特徴とする前記(1)～(3)記載の磁気記録媒体。

(5) 前記磁性層成膜後の表面における表面粗さS Raが3nm以下であることを特徴とする前記(1)～(4)記載の磁気記録媒体。

#### 【0009】

本発明の磁気記録媒体は、少なくともコバルト(Co)、白金(Pt)、クロム(Cr)を含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる強磁性金属薄膜磁性層を備えているので、ハードディスクのような高記録密度記録が可能となり、高容量化が可能となる。

このようなCo、Pt、Crを含有する強磁性金属合金と非磁性酸化物からなる強磁性金属薄膜はハードディスクで提案されているいわゆるグラニューラ構造であり、特開平5-73880号公報や特開平7-311929号公報に記載されているものが使用できる。

さらに、本発明の磁気記録媒体の第1下地層はベースからの放出ガスを遮蔽する効果および第2下地層の結晶配向性を高める効果があるため、フィルムベースを使用する媒体において課題とされている放出ガスの問題を解決することができる。

このような第1下地層、第2下地層、磁性層を使用することによって、従来のような基板加熱が不要となり、基板温度が室温であっても、良好な磁気特性を達成することができ、かつベースからの放出ガスの問題を解決できる磁気記録媒体を得ることが可能となる。このため、ガラス基板やAl基板だけでなく、支持体が

高分子フィルムであっても熱ダメージを生じることなく、接触記録に耐性のある、平坦な磁気テープやフレキシブルディスクも提供することが可能である。

### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の少なくとも一方の面に、非金属元素単体またはそれらの化合物及びチタンと非金属元素との化合物から選択されるものからなる第1下地層と、クロム、チタン、イリジウム、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、コバルト、タングステン、バナジウム、鉄およびモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有する第2下地層と、少なくともコバルト、白金、及びクロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された磁性層を形成したので、支持体として高分子フィルムを用いた場合に、第2下地層及び磁性層をスパッタリング法によって形成する際に該高分子フィルムからの放出ガスによる第2下地層及び磁性層の結晶配向成長性の低下がなく、特性が優れたものである。

以下に図面を参照して本発明の磁気記録媒体について説明する。

図1は、本発明の一実施例の磁気記録媒体の層構造を示す断面模式図である。

本発明の磁気記録媒体1は、非磁性支持体2上に、上記の第1下地層3、第2下地層4、磁性層5をこの順に有するもので、必要に応じて、磁性層5上に保護層6等を有することができる。

### 【0011】

#### 〔磁性層〕

本発明の磁気記録媒体に形成する磁性層は、少なくともコバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された強磁性薄膜磁性層である。

本発明の磁気記録媒体は該磁性層を備えているので、ハードディスクと同様に高記録密度記録が可能となり、リムーバブル型の磁気記録媒体の高容量化が可能となる。また、このコバルトを含有する強磁性金属合金と非磁性の金属酸化物からなる強磁性薄膜磁性層はハードディスクで提案されている、特開平5-73880号公報や特開平7-311929号公報等に記載されているものと同様の方

法によって製造したものが使用できる。

#### 【0012】

磁性層 5 は少なくともコバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金 7 と非磁性物質 8 から構成されている。強磁性金属合金 7 と非磁性物質 8 は見かけ上は混合して存在しているが、図に示す強磁性金属合金 7 は、全体組成に比べて強磁性金属合金の存在量が多い部分であり、非磁性物質 8 は、全体組成に比べて非磁性物質が多い部分である。また、強磁性金属合金の存在量が多い部分は、相互に 0.01 nm ~ 10 nm の間隔を設けて形成されている。

#### 【0013】

本発明の磁気記録媒体における磁性層 5 は、磁性層 5 面に対して垂直方向に磁化容易軸を有するいわゆる垂直磁気記録膜でも、水平方向に磁化容易軸を有する面内磁気記録膜でも良い。この磁化容易軸の方向は後述の第 2 下地層 4 の材料、成膜条件または結晶構造および磁性膜の組成と成膜条件によって制御することができる。

#### 【0014】

本発明の磁性層 5 は、第 2 下地層 4 の結晶配向を反映して結晶成長が起こり、図 1 に示すような柱状構造を形成することが望ましい。この様な構造とすることで、非磁性物質に富んだ領域による磁性金属合金に富んだ領域間の分離構造が安定となり、高い保持力を達成できるとともに、強磁性金属合金に富んだ部分では磁化量が増えるため、高出力化が可能となり、しかも強磁性金属合金に富んだ部分の分散性が均一となるため、ノイズも小さくすることが可能なる。

#### 【0015】

コバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金としては Co、Cr、Pt と Ni、Fe、B、Si、Ta、Nb 等の元素との合金が使用できるが、記録特性を考慮する Co-Pt-Cr、Co-Pt-Cr-Ta、Co、Pt-Cr-B 等が特に好ましい。

#### 【0016】

非磁性物質としては Si、Zr、Ta、B、Ti、Al、Cr、Ba、Zn、Na、La、In、Pb 等の酸化物、炭化物、窒化物が使用できるが、記録特性

を考慮すると  $\text{SiO}_x$  が最も好ましい。

#### 【0017】

コバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質の混合比は、強磁性金属合金：非磁性物質＝95：5～80：20（原子比）の範囲であることが好ましく、90：10～85：15の範囲であることが特に好ましい。これよりも強磁性金属合金が多くなると、磁性粒子間の分離が不十分となり、保持力が低下してしまうことがある。逆にこれよりも少なくなると、磁化量が減少するため、信号出力が著しく低下してしまうことがある。

#### 【0018】

コバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質の混合物からなる磁性層の厚みとしては好ましくは10nm～60nm、さらに好ましくは10nm～40nmの範囲である。これよりも厚みが厚くなるとノイズが著しく増加してしまうことがあり、逆に厚みが薄くなると、出力が著しく減少してしまうことがある。

#### 【0019】

コバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質からなる磁性層を形成する方法としては真空蒸着法、スパッタリング法などの真空成膜法が使用できる。なかでもスパッタリング法は良質な薄膜が容易に成膜可能であることから、本発明に好適である。スパッタリング法としてはDCスパッタリング法、RFスパッタリング法のいずれも使用可能である。スパッタリング法は連続フィルム上に連続して成膜するウェブスパッタリング装置、枚葉式スパッタリング装置を用いることができるがウェブスパッタリング装置を用いることが好ましい。

スパッタリング時の雰囲気を使用する気体はアルゴンが使用できるが、その他の希ガスを使用しても良い。また非磁性物質の酸素含有率や表面粗さを調整するために微量の酸素を導入しても良い。

#### 【0020】

とくに、本発明のようにスパッタリング法でコバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質とからなる磁性層を形成するためには、強磁性金属合金ターゲットと非磁性物質ターゲットの2種を用い、これらの共スパッタリ

ング法を使用することも可能であるが、形成すべき強磁性金属合金と非磁性物質の組成比に合致した強磁性金属合金と非磁性物質を均質に混合した混合物ターゲットを用いると、強磁性金属合金が均一に分散した磁性層を形成することができる。また、この混合物ターゲットはホットプレス法等で作製することができる。

#### 【0021】

##### 〔第1下地層〕

本発明の磁気記録媒体における第1下地層3は、非金属元素単体またはそれらの化合物及びチタンと非金属元素との化合物から選ばれるものを含有する。

前記第1下地層の非金属元素単体としては、C、Si、Bが好ましい。非金属元素の混合物としては、C、N、O、Si、B、Te、As、Se、Iから選ばれる元素の化合物であることが好ましい。これらの非金属元素なかでもC、N、O、Si、Bから選ばれる化合物であることがより好ましい。具体的には、SiとC、SiとO、SiとN、BとC、BとN、BとOの化合物等が挙げられる。チタンと非金属元素との化合物としては、TiとC、TiとN、TiとO、TiとBの化合物等が好ましい。

これらの第1下地層の形成によって、非磁性支持体からの放出ガスが遮蔽されるため、その上の第2下地層及び磁性層の結晶成長性が向上する。

#### 【0022】

上記第1下地層の厚みは1nm～50nmが好ましく、1nm～30nmが特に好ましい。第1下地層の厚みが50nm以上では、膜応力による支持体の変形やクラックが生じやすくなるとともに生産性が悪くなり、逆に、1nm以下では支持体からの放出ガスを遮蔽する効果が少なく、第2下地層及び磁性層の結晶成長性の改善に寄与しない。

#### 【0023】

##### 〔第2下地層〕

本発明の磁気記録媒体における第2下地層は、クロム(Cr)、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、コバルト(Co)、タングステン(W)、バナジウム(V)、鉄(Fe)およびモリブデン

(Mo) からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含有する合金からなるものである。

これらのなかでも、クロム (Cr)、チタン (Ti)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、レニウム (Re) およびオスミウム (Os) からなる群から少なくとも 1 種の元素を 50 原子%以上含有する合金を用いることが好ましい。

これらの第 2 下地層を用いることによって、磁性層の配向性を改善できるため、記録特性が向上する。

#### 【0024】

上記合金からなる第 2 下地層の厚みは 1 nm ~ 50 nm が好ましく、1 nm ~ 35 nm が特に好ましい。これよりも厚みが厚くなると、生産性が悪くなるとともに、結晶粒の肥大化により記録情報の読み取り時のノイズが増加してしまうことがあり、逆にこれよりも厚みが薄くなると、下地層効果による磁気特性の向上が得られないことがある。

#### 【0025】

第 1、2 下地層を成膜する方法としては真空蒸着法、スパッタリング法などの真空成膜法が使用できる。中でもスパッタリング法は良質な超薄膜が容易に成膜可能であることから、本発明に好適である。スパッタリング法としては、DC スパッタリング法、RF スパッタリング法のいずれも使用可能である。スパッタリング法は、可撓性高分子フィルムを支持体としたフレキシブルディスクの場合、連続フィルム上に連続して成膜するウェブスパッタ装置が好適であるが、アルミニウム基板やガラス基板を用いる場合には枚様式スパッタ装置や通過型スパッタリング装置も使用できる。

#### 【0026】

第 1、2 下地層をスパッタリングによって成膜する際にはスパッタリングガスとしてはアルゴンが使用できるが、その他の希ガスを使用しても良い。また、下地層の格子定数制御の目的で、微量の酸素ガスを導入しても良い。

#### 【0027】

スパッタリング法で、複数の元素を含有する下地層を形成するためには、各元

素ターゲットからなる複数個のターゲットを用い、これらの共スパッタリング法を使用することもできるが、格子定数等を精密に制御し、かつ均質な膜を作製するためには、使用する全元素による複合ターゲットを用いることが好ましい。この複合ターゲットはホットプレス法等で作製することができる。

#### 【0028】

本発明の磁気記録媒体で用いられる非磁性支持体としては、特に限定されないが磁気ヘッドと磁気ディスクとが接触した時の衝撃を回避することが可能である合成樹脂フィルムからなる可撓性高分子支持体が好適に挙げられる。このような合成樹脂フィルムとしては、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、トリアセテートセルロース、フッ素樹脂等からなる合成樹脂フィルムが挙げられる。本発明では基板を加熱することなく良好な記録特性を達成することができるため、表面性が良好で、また入手も容易なポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートが特に好ましい。

#### 【0029】

また、可撓性高分子支持体として合成樹脂フィルムを複数枚を積層したものを用いても良い。複数枚を積層した積層フィルムを用いることにより、可撓性高分子支持体自身に起因する反りやうねりを軽減することができる。その結果、磁気記録媒体の表面が磁気ヘッドと衝突による磁気記録層の耐傷性を著しく改善することができる。

可撓性フィルムを積層する方法としては、熱ロールによるロール積層、平板熱プレスによる平板積層、接着面に接着剤を塗布してラミネートするドライ積層、予めシート状に成形された接着シートを用いる積層方法等が挙げられる。積層に接着剤を用いる場合には、ホットメルト接着剤、熱硬化性接着剤、UV硬化型接着剤、EB硬化型接着剤、粘着シート、嫌気性接着剤などを使用することができる。

#### 【0030】

可撓性高分子支持体の厚みは、 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である。可撓性高分子支持体の厚みが $10\mu\text{m}$ より薄いと、高速回転時の安定性が低下し、面ぶれが増加することがある。一方、可撓性高分子支持体の厚みが $200\mu\text{m}$ より厚いと、回転時の剛性が高くなり、接触時の衝撃を回避することが困難になり磁気ヘッドの跳躍を招くことがある。

#### 【0031】

また、下記式で表される可撓性高分子支持体の腰の強さは、 $b=10\text{mm}$ の値が $4.9\text{MPa}\sim 19.6\text{MPa}$  ( $0.5\text{kgf/mm}^2\sim 2.0\text{kgf/mm}^2$ ) の範囲にあることが好ましく、 $6.9\text{MPa}\sim 14.7\text{MPa}$  ( $0.7\text{kgf/mm}^2\sim 1.5\text{kgf/mm}^2$ ) がより好ましい。

#### 【0032】

可撓性高分子支持体の腰の強さ  $= E b d^3 / 12$

#### 【0033】

なお、この式において、 $E$ はヤング率、 $b$ はフィルム幅、 $d$ はフィルム厚さを各々表す。

#### 【0034】

可撓性高分子支持体の表面は、磁気ヘッドによる記録を行うために、可能な限り平滑であることが好ましい。支持体表面の凹凸は、信号の記録再生特性を著しく低下させる。具体的には、後述する下塗り層を使用する場合では、光干渉式の表面粗さ計で測定した表面粗さが中心面平均粗さ  $SRa$  で  $5\text{nm}$  以内、好ましくは  $2\text{nm}$  以内、触針式粗さ計で測定した突起高さが  $1\mu\text{m}$  以内、好ましくは  $0.1\mu\text{m}$  以内である。また、下塗り膜を用いない場合では、光干渉式の表面粗さ計で測定した表面粗さが中心面平均粗さ  $SRa$  で  $3\text{nm}$  以内、好ましくは  $1\text{nm}$  以内、触針式粗さ計で測定した突起高さが  $0.1\mu\text{m}$  以内、好ましくは  $0.06\mu\text{m}$  以内である。

#### 【0035】

可撓性高分子支持体表面には、平面性の改善と気体遮断性を高めるために下塗り層を設けることが好ましい。下地層及び磁性層をスパッタリング等で形成する



ため、下塗り層は耐熱性に優れることが好ましく、下塗り層の材料としては、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等を使用することができる。熱硬化型ポリイミド樹脂、熱硬化型シリコン樹脂は、平滑化効果が高く、特に好ましい。下塗り層の厚みは、 $0.1\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましい。支持体に他の樹脂フィルムを積層する場合には、積層加工前に下塗り層を形成してもよく、積層加工後に下塗り層を形成してもよい。

#### 【0036】

熱硬化性ポリイミド樹脂としては、ビスアリルナジイミド（丸善石油化学社製 BANI）のように、分子内に末端不飽和基を2つ以上有するイミドモノマーを、熱重合して得られるポリイミド樹脂が好適に用いられる。このイミドモノマーは、モノマーの状態で支持体表面に塗布した後に、比較的低温で熱重合させることができるので、原料となるモノマーを支持体上に直接塗布して硬化させることができる。また、このイミドモノマーは一般的な有機溶剤に溶解させて使用することができ、生産性、作業性に優れると共に、分子量が小さく、その溶液粘度が低いために、塗布時に凹凸に対する回り込みが良く、平滑化効果が高い。

#### 【0037】

熱硬化性シリコン樹脂としては、有機基が導入されたケイ素化合物を原料としてゾルゲル法で重合したシリコン樹脂が好適に用いられる。このシリコン樹脂は、二酸化ケイ素の結合の一部を有機基で置換した構造からなりシリコンゴムよりも大幅に耐熱性に優れると共に、二酸化ケイ素膜よりも柔軟性に優れるため、可撓性フィルムからなる支持体上に樹脂膜を形成しても、クラックや剥離が生じ難い。また、原料となるモノマーを可撓性高分子支持体上に直接塗布して硬化させることができるため、汎用溶剤を使用することができ、凹凸に対する回り込みも良く、平滑化効果が高い。更に、縮重合反応は、酸やキレート剤などの触媒の添加により比較的低温から進行するため、短時間で硬化させることができ、汎用の塗布装置を用いて樹脂膜を形成することができる。また熱硬化性シリコン樹脂は気体遮断性に優れており、磁性層形成時に可撓性高分子支持体から発生し、磁性層または下地層の結晶性、配向性を阻害する気体を遮蔽する気体遮蔽性が高く、特に好適である。

## 【 0 0 3 8 】

下塗り層の表面には、磁気ヘッドとフレキシブルディスクとの真実接触面積を低減し、摺動特性を改善することを目的として、微小突起（テクスチャ）を設けることが好ましい。また、微小突起を設けることにより、可撓性高分子支持体の取り扱い性も良好になる。微小突起を形成する方法としては、球状シリカ粒子を塗布する方法、エマルジョンを塗布して有機物の突起を形成する方法などが使用できるが、下塗り層の耐熱性を確保するため、球状シリカ粒子を塗布して微小突起を形成するのが好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

微小突起の高さは 5 nm ～ 6 0 nm が好ましく、1 0 nm ～ 3 0 mm がより好ましい。微小突起の高さが高すぎると記録再生ヘッドと媒体のスペーシング損失によって信号の記録再生特性が劣化し、微小突起が低すぎると摺動特性の改善効果が少なくなる。微小突起の密度は 0. 1 ～ 1 0 0 個 /  $\mu\text{m}^2$  が好ましく、1 ～ 1 0 個 /  $\mu\text{m}^2$  がより好ましい。微小突起の密度が少なすぎる場合は摺動特性の改善効果が少なくなることがあり、多過ぎると凝集粒子の増加によって高い突起が増加して記録再生特性が劣化することがある。

また、バインダーを用いて微小突起を支持体表面に固定することもできる。バインダーには、十分な耐熱性を備えた樹脂を使用することが好ましく、耐熱性を備えた樹脂としては、溶剤可溶型ポリイミド樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、熱硬化型シリコン樹脂を使用することが特に好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

磁性層 5 の表面には保護層 7 が設けられることが好ましい。保護層 7 は、磁性層 5 に含まれる金属材料の腐蝕を防止し、磁気ヘッドと磁気ディスクとの擬似接触または接触摺動による摩耗を防止して、走行耐久性、耐食性を改善するために設けられる。保護層には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物、窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物、炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物、グラファイト、無定型カーボンなどの炭素等の材料を使用することができる。

## 【 0 0 4 1 】

保護層としては、磁気ヘッド材質と同等またはそれ以上の硬度を有する硬質膜であり、摺動中に焼き付きを生じ難くその効果が安定して持続するものが、摺動耐久性に優れており好ましい。また、同時にピンホールが少ないものが、耐食性に優れておりより好ましい。このような保護膜としては、CVD法で作製されるダイヤモンド状炭素(DLC)と呼ばれる硬質炭素膜が挙げられる。

保護層は、性質の異なる2種類以上の薄膜を積層した構成とすることができる。例えば、表面側に摺動特性を改善するための硬質炭素保護膜を設け、磁気記録層側に耐食性を改善するための窒化ケイ素などの窒化物保護膜を設けることで、耐食性と耐久性とを高い次元で両立することが可能となる。

#### 【0042】

保護層上には、走行耐久性および耐食性を改善するために、必要に応じて、潤滑層が設けられる。潤滑層には、炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤等の潤滑剤が使用される。

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類、ステアリン酸ブチル等のエステル類、オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類、リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類、ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類、ステアリルアミン等のアミン類などが挙げられる。

#### 【0043】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。パーフルオロポリエーテル基としてはパーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ $n$ -プロピレンオキシド重合体( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ) $_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体( $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ ) $_n$ 、またはこれらの共重合体等である。具体的には、分子鎖末端に水酸基を有するパーフルオロメチレン-パーフルオロエチレン共重合体(アウジモント社製、商品名:FOMBLIN Z-DOL)等が挙げられる。

#### 【0044】

極圧添加剤としては、リン酸トリラウリル等のリン酸エステル類、亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類、二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤などが挙げられる。

#### 【0045】

上記の潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用することができ、潤滑剤を有機溶剤に溶解した溶液を、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ディップコート法等で保護層表面に塗布するか、真空蒸着法により保護層表面に付着させればよい。潤滑剤の塗布量としては、 $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$  が好ましく、 $2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$  が特に好ましい。

#### 【0046】

また、耐食性をさらに高めるために、防錆剤を併用することが好ましい。防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、プリン、ピリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体、ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体等が挙げられる。これら防錆剤は、潤滑剤に混合して保護層上に塗布してもよく、潤滑剤を塗布する前に保護層上に塗布し、その上に潤滑剤を塗布してもよい。防錆剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ mg/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ mg/m}^2$  が特に好ましい。

#### 【0047】

以下に、可撓性高分子支持体を用いた磁気記録媒体の作製方法について説明する。

図3は、可撓性高分子支持体上への磁性層の形成方法を説明する図である。

成膜装置11は、真空室12を有し、巻だしロール13から巻だされた可撓性高分子支持体14は、張力調整ロール15A、15Bによって張力を調整されて、成膜室16へ送られる。

成膜室16は真空ポンプによって所定の減圧度に減圧された状態でアルゴンがスパッタリング気体供給管17Aないし17Dから所定の流量で供給されている

。可撓性高分子支持体 14 は、成膜室 16 に設けた成膜ロール 18 A に巻つきながら搬送された状態で、下地層スパッタリング装置 19 A のターゲット T A から下地層形成用の原子が飛び出して可撓性高分子支持体上に成膜される。

#### 【0048】

次いで、成膜された下地層上に成膜ロール 18 A において、磁性層スパッタリング装置 19 B に装着した強磁性金属合金と非磁性物質を均一に分散したターゲット T B から、磁性層形成用原子が放出されて下地層上に磁性層が形成される。

次に、磁性層が形成された面を成膜ロール 18 B に巻きつけながら移動した状態で、下地層スパッタリング装置 19 C のターゲット T C から下地層形成用の原子が飛び出して可撓性高分子支持体の先に磁性層が形成された面とは反対側が成膜される。更に、成膜ロール 18 B 上において、磁性層スパッタリング装置 19 D に装着した強磁性金属合金と非磁性物質を均一に分散したターゲット T D から、磁性層形成用原子が放出されて下地層上に磁性層が形成される。

#### 【0049】

以上の工程によって、可撓性高分子支持体の両面に磁性層が形成されて、巻き取りロールによって巻き取られる。

また、以上の説明では、可撓性高分子支持体の両面に磁性層を形成する方法について説明をしたが、同様の方法で一方の面のみに形成することも可能である。

磁性層を形成した後に、磁性層上にダイヤモンド状炭素をはじめとした保護層が C V D 法によって形成される。

#### 【0050】

図 4 は、本発明に適用可能な高周波プラズマを利用した C V D 装置の一例を説明する図である。

磁性層 31 を形成した可撓性高分子支持体 32 は、ロール 33 から巻き出され、パスローラ 34 によってバイアス電源 35 からバイアス電圧が磁性層 31 に給電され成膜ロール 36 に巻きつけられた状態で走行する。

一方、炭化水素、窒素、希ガス等を含有する原料気体 37 は、高周波電源 38 から印加された電圧によって発生したプラズマによって、成膜ロール 36 上の金属薄膜上に窒素、希ガスを含有した炭素保護膜 39 が形成され、巻き取りロール

40に巻き取られる。また、炭素保護膜の作製の前に磁性膜表面を希ガスや水素ガスによるグロー処理などによって清浄化することでより大きな密着性を確保することができる。また、磁性層表面にシリコン中間層等を形成することによって密着性をさらに高めることができる。

#### 【0051】

##### 【実施例】

以下に本発明を実施例によって更に具体的に本発明を説明するが、勿論本発明の範囲は、これらによって限定されるものではない。

##### 〔実施例1〕

厚み $63\mu\text{m}$ 、表面粗さ $Ra=1.4\text{nm}$ のポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム上に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、塩酸、アルミニウムアセチルアセトネート、エタノールからなる下塗り液をグラビアコート法で塗布した後、 $100^{\circ}\text{C}$ で乾燥と硬化を行い、厚み $1.0\mu\text{m}$ のシリコン樹脂からなる下塗り層を作製した。

この下塗り層上に粒子径 $25\text{nm}$ のシリカゾルと前記下塗り液を混合した塗布液をグラビアコート法で塗布して、下塗り層上に高さ $15\text{nm}$ の突起を $10\text{個}/\mu\text{m}^2$ の密度で形成した。また、この下塗り層はPENフィルムの両面に形成した。下塗り層を形成したPENフィルムを原反としてスパッタリング装置にこの原反を設置し、水冷したキャン（成膜ロール）上にフィルムを密着させながら搬送し、下塗り層上に、DCマグネトロンスパッタ法で、Cからなる第1下地層を $30\text{nm}$ の厚みで、Ruからなる第2下地層を $25\text{nm}$ の厚みで、CoPtCr合金（Co：Pt：Cr=70：20：10原子比）： $\text{SiO}_2=88：12$ （原子比）からなる組成の磁性層を $20\text{nm}$ の厚みで形成した。

#### 【0052】

この第1下地層、第2下地層、磁性層はフィルムの両面に成膜した。次にこの原反をウェブ式のCVD装置に設置し、エチレンガス、窒素ガス、アルゴンガスを反応ガスとして用いたRFプラズマCVD法でC：H：N=62：29：7mol比からなる窒素添加DLC保護膜を $10\text{nm}$ の厚みで形成した。なおこのとき磁性層には $-500\text{V}$ のバイアスを印加した。この保護層もフィルムの両面に

成膜した。

次にこの保護層表面に分子末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテル系潤滑剤（モンテフルオス社製 F O M B L I N Z-D O L）をフッ素系潤滑剤（住友スリーエム社製 H F E-7200）に溶解した溶液をグラビアコート法で塗布し、厚み 1 n m の潤滑層を形成した。この潤滑層もフィルムの両面に形成した。次にこの原反から 3.5 i n c h サイズのディスクを打ち抜き、これをテープバーニッシュした後、樹脂製カートリッジ（富士写真フイルム社製 Z i p 100 用）に組み込んで、フレキシブルディスクを作製した。

得られたフレキシブルディスクを以下に示した評価方法によって特性の評価を行い、その結果を表 2 に示す。

#### 【0053】

〔実施例 2～16、比較例 1～4〕

第 1 下地層及び第 2 下地層の組成を表 1 に示した点を除き、実施例 1 と同様にフレキシブルディスクを作製した。

得られたフレキシブルディスクを以下に示した評価方法によって特性の評価を行い、その結果を表 2 に示す。

#### 【0054】

【表 1】

実施例	第1下地層	第2下地層
実施例2	TiN	Ru
実施例3	TiO <sub>2</sub>	Ru
実施例4	BN	Ru
実施例5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ru
実施例6	SiN	Ru
実施例7	SiO <sub>2</sub>	Ru
実施例8	TeO	Ru
実施例9	C	Cr
実施例10	TiN	Cr
実施例11	TiO <sub>2</sub>	Cr
実施例12	BN	Cr
実施例13	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr
実施例14	SiN	Cr
実施例15	SiO <sub>2</sub>	Cr
実施例16	TeO <sub>2</sub>	Cr
比較例1	Ti	Ru
比較例2	—	Ru
比較例3	Ti	Cr
比較例4	—	Cr

## 【0055】

(評価方法)

1. 磁気特性

保磁力  $H_c$  を試料振動型磁力計 (VSM) で測定して磁気特性とした。

2. 断面TEMによる第2下地層の結晶成長不良層膜厚

断面TEM写真において、第2下地層とその下層との界面から、第2下地層内で柱状構造を示す箇所までの層を結晶成長不良層としてその膜厚を評価した。

3. 表面粗さ (S Ra)

セイコーインスツルメンツ社製SPA-500を用いて、AFMコンタクトモードで約500nm角の面積から傾き補正を加えて表面粗さ (S Ra) を求めた。

## 【0056】



【表 2】

	Hc [kA/m]	結晶成長不良層 [nm]	SRa [nm]
実施例1	270	2	0.9
実施例2	265	2	0.8
実施例3	265	3	0.8
実施例4	280	5	1.1
実施例5	275	4	0.9
実施例6	270	3	0.75
実施例7	240	2	0.75
実施例8	260	2	0.8
実施例9	200	4	0.9
実施例10	190	3	0.8
実施例11	190	3	0.9
実施例12	205	3	1.3
実施例13	200	3	1.0
実施例14	200	2	0.8
実施例15	180	1	0.8
実施例16	183	2	0.8
比較例1	240	12	2.1
比較例2	220	9	2.0
比較例3	160	15	1.8
比較例4	150	12	1.6

## 【0057】

表2の結果からわかるように、本発明の磁気記録媒体である実施例のフレキシブルディスクは、磁気特性が優れ、第2下地層の結晶成長不良層膜厚が5nm以下であり、表面粗さも良好であり、満足すべき結果を得たが、一方、第1下地層が無しまたはTiを用いた比較例におけるフレキシブルディスクは、磁気特性、第2下地層の結晶成長不良層膜厚、表面粗さのいずれかにおいて不満足なものであった。

## 【0058】

**【発明の効果】**

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、第1下地層、第2下地層を設け、下地層上には、コバルト、白金、クロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された磁性層を形成することにより、支持体からの放出ガスを遮蔽し磁性層の結晶配向性を高める効果があり、可撓性高分子支持体上にも特性が優れた磁性層を形成することができ、高密度記録が可能なものとすることができる。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明の磁気記録媒体の層構造を示す断面模式図である。

**【図2】**

従来の磁気記録媒体の層構造を示す断面模式図である。

**【図3】**

本発明の磁気記録媒体の製造方法および製造装置の概要を説明する図である。

**【図4】**

保護層を形成するために、適用可能な高周波プラズマを利用したCVD装置の一例を説明する図である。

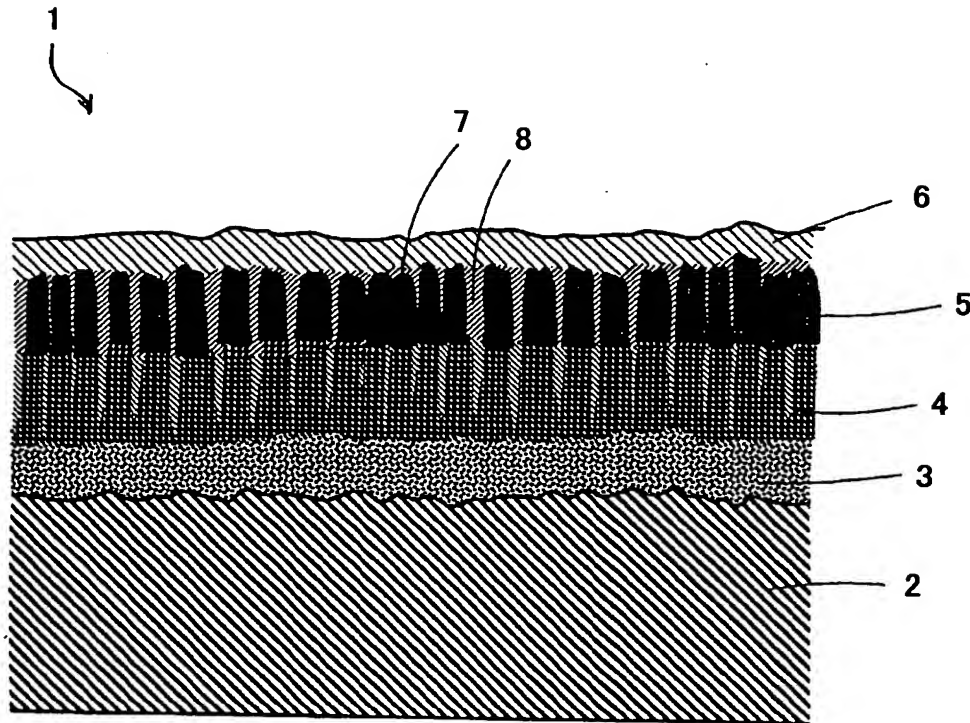
**【符号の説明】**

- 1 磁気記録媒体
- 2 非磁性高分子支持体
- 3 第1下地層
- 4 第2下地層
- 5 磁性層
- 6 保護層
- 7 強磁性金属合金
- 8 非磁性物質
- 10 単層下地層
- 11 成膜装置
- 12 真空室
- 13 巻だしロール

- 14 可撓性高分子支持体
- 15A, 15B 張力調整ロール
- 16 成膜室、
- 17A, 17B, 17C, 17D スパッタリング気体供給管
- 18A, 18B 成膜ロール
- 19A, 19B, 19C, 19D 下地層スパッタリング装置
- TA, TB, TC, TD ターゲット
- 31 磁性層
- 32 可撓性高分子支持体
- 33 ロール
- 34 パスローラ
- 35 バイアス電源
- 36 成膜ロール
- 37 原料気体、
- 38 高周波電源
- 39 炭素保護膜
- 40 巻き取りロール

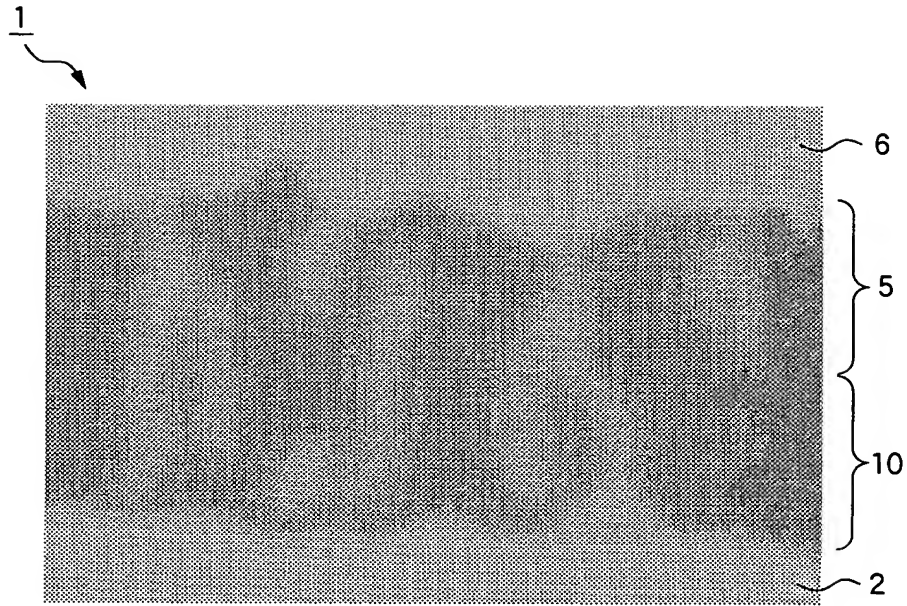
【書類名】 図面

【図 1】



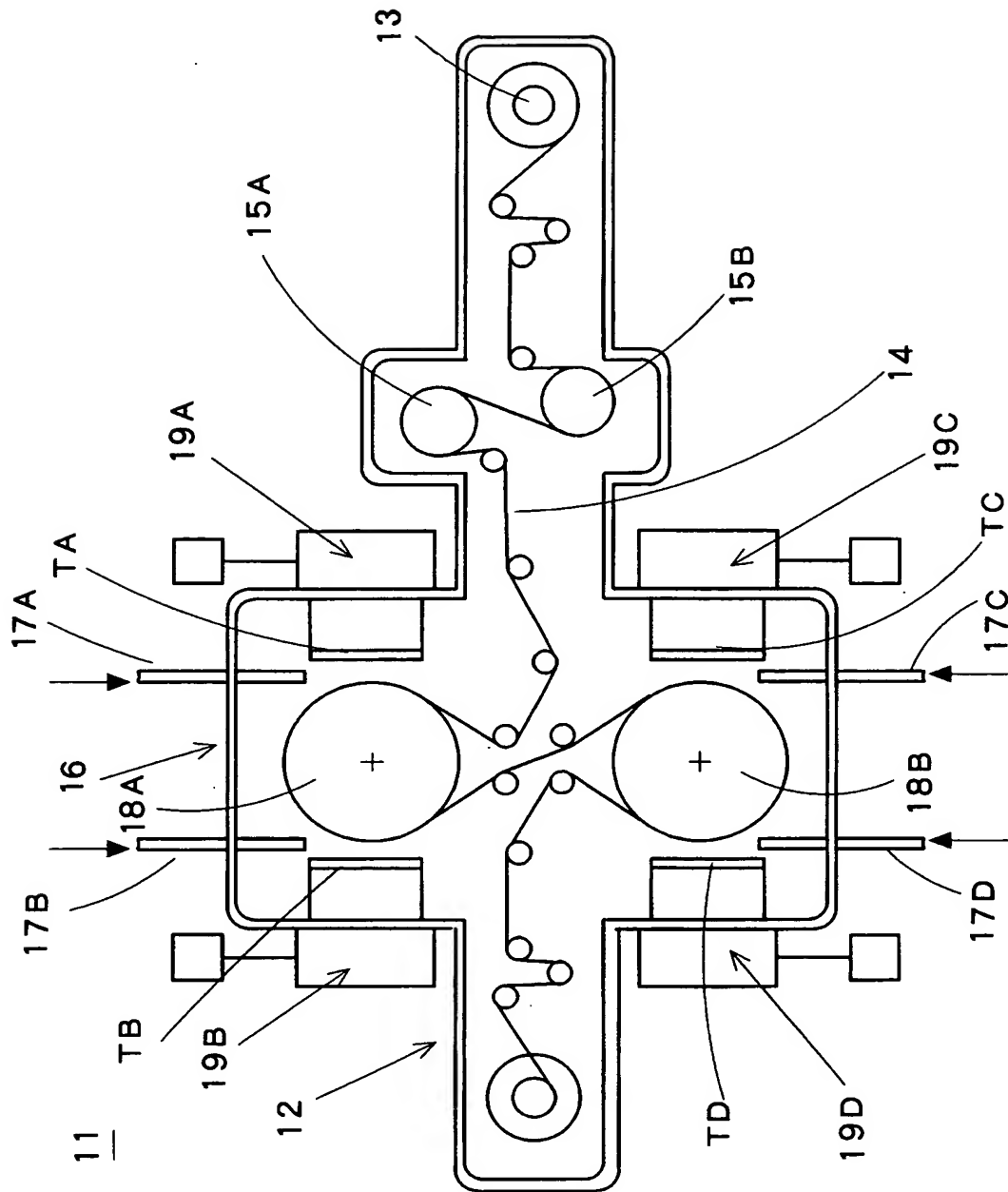
BEST AVAILABLE COPY

【図 2】

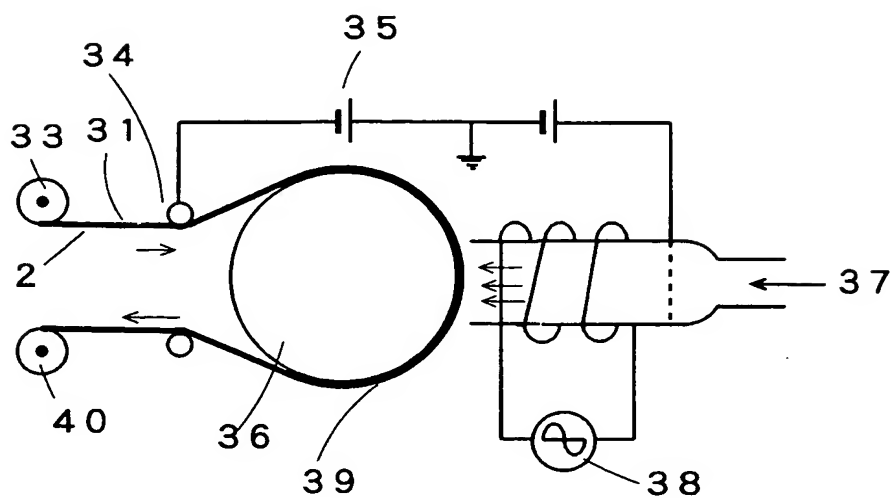


BEST AVAILABLE COPY

【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 性能、信頼性、コストを満足する大容量の書き換え可能な可換型磁気記録媒体であり、高分子フィルム支持体からの放出ガスの影響による下地層及び磁性層の結晶配向成長性の低下がない、良好な磁気特性を達成することができる磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体 2 の少なくとも一方の面に、非金属元素単体またはそれらの化合物及びチタンと非金属元素との化合物から選択されるものからなる第 1 下地層 3 と、クロム、チタン、イリジウム、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウム、コバルト、タングステン、バナジウム、鉄およびモリブデンからなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含有する第 2 下地層 4 と、少なくともコバルト、白金、及びクロムを含有する強磁性金属合金と非磁性物質から構成された磁性層 5 とを、この順に有することを特徴とする。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 0 0 4 5 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社